

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 195 05 369 C 1

61 Int. Cl.⁸:
G 01 N 27/30
C 25 B 15/02

21 Aktenzeichen: 195 05 369.9-52
22 Anmeldetag: 17. 2. 95
43 Offenlegungstag: —
46 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 11. 7. 96

DE 195 05 369 C 1

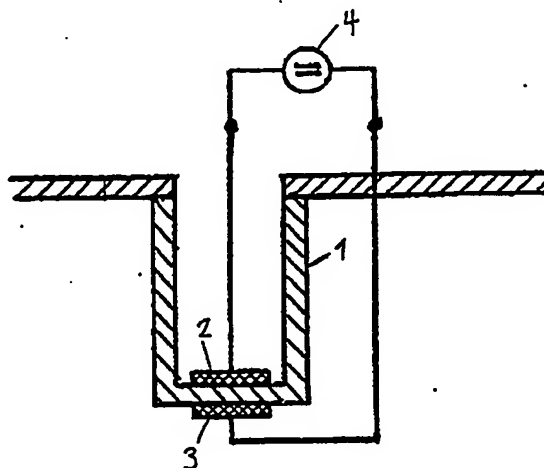
Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:
Gorris, Rainer, 65197 Wiesbaden, DE
74 Vertreter:
Blumbach, Kramer & Partner, 65193 Wiesbaden

72 Erfinder:
gleich Patentinhaber
56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 36 27 799 C2
DE 29 05 349 A1
DE 24 33 158 A1
CH 6 43 067 A5
— DE 28 49 480 A1

64 Verfahren zur Verbesserung der Funktion und katalytischen Aktivität von Elektroden und katalytisch wirkenden Substanzen in einem elektrochemischen oder elektrokatalytischen Prozeß

67 Es wird ein Verfahren zur Konditionierung und/oder Wiederherstellung der Funktion und katalytischen Aktivität von Elektroden (2, 3) und katalytisch wirkenden Substanzen in einem elektrochemischen oder elektrokatalytischen Prozeß beschrieben. Dabei laufen unter Aufnahme oder Abgabe von Elektronen direkt oder in einem oder mehreren Zwischenschritten Ionisations- oder Delonisationsprozesse in einer Zelle ab, die aus zwei durch einen Elektrolyten (1) oder eine elektrisch leitende Schicht voneinander getrennten Elektroden (2, 3) oder katalytischen Beschichtungen gebildet wird, wobei eine Spannung an die beiden Elektroden (2, 3) angelegt wird. Bei solchen Zellen tritt häufig nach längerer Benutzungsdauer eine Verringerung der Meßzellenspannung ein, was zur fehlerhaften Anzeige von zu hohen Sauerstoffwerten führt. Ferner nimmt die Reaktionsträgheit mit sinkender Temperatur stark zu. Um zu erreichen, daß die Funktion und katalytische Wirkung von solchen Meßzellen verbessert wird, ohne dabei den Meßbetrieb zu lange zu unterbrechen oder in unzulässiger Weise zu beeinflussen, sieht die Erfindung vor, daß die an die Elektroden (2, 3) angelegte Spannung mindestens einmal umgepolt wird.



DE 195 05 369 C 1



Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Ein solches Verfahren ist bekannt aus der DE 36 27 799 C2. Dort wird ein Verfahren beschrieben, bei dem zur Wiedergewinnung und Aufrechterhaltung der meßtechnischen Charakteristik einer potentiometrischen Meßzelle ein Strom durch einen Elektrolyten durch Anlegen einer Potentialdifferenz an den Elektrolyten getrieben wird. Nachteil dieses Verfahrens ist, daß dieser Strom das Meßsignal entsprechend der angelegten Spannung verfälscht. Als Abhilfe wird vorgeschlagen, während dieser Zeit die EMK-Messung auszusetzen (intermittierender Retrieb) oder die Stromsignale aus dem Meßsignal auszufiltern.

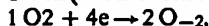
Zur Einführung soll zunächst ganz allgemein ein Meßverfahren am Beispiel einer Sauerstoffmeßzelle für Gasatmosphären auf der Basis eines Festkörperelektrolyten dargestellt werden.

Die Zelle besteht aus zwei Reaktionsräumen, die durch einen Festkörperelektrolyten gasdicht (im Idealfall) voneinander getrennt sind und in dem einen Reaktionsraum der zu bestimmende Sauerstoffpartialdruck PO₁ und in dem anderen Reaktionsraum ein Bezugssauerstoffpartialdruck PO₂ vorliegt.

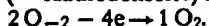
Zu beiden Seiten des Festkörperelektrolyten sind Elektroden zur Ableitung der Zellenspannung angeordnet. Solche Meßzellen werden vielfältig z. B. zur Sauerstoffmessung in Abgasen eingesetzt. Der Bezugssauerstoffpartialdruck wird üblicherweise über den Sauerstoffgehalt der Luft von ca. 20,9% eingestellt.

Als Festkörperelektrolyt wird häufig Yttriumstabilisiertes Zirkondioxid eingesetzt, das in weiten Grenzen ein praktisch reiner Sauerstoffionenleiter ist.

In dem Raum mit dem höheren Sauerstoffpartialdruck (= Anodenseite) erfolgt die Reaktion:



in dem Raum mit dem niedrigen Sauerstoffpartialdruck (= Kathodenseite) erfolgt die Reaktion:



Bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken führt dieser Vorgang zu einer Sauerstoffionenwanderung durch den Festkörperelektrolyten von der Anoden- zu der Kathodenseite, sofern über einen äußeren Stromkreis (z. B. einer Spannungsmessung) ein entsprechender Elektronenfluß vorliegt (die Elektronenleitfähigkeit des Elektrolyten muß im Verhältnis zu der Ionenleitfähigkeit vernachlässigbar gering sein, um eine solche Anordnung für eine Sauerstoffbestimmung einsetzen zu können). Im Gleichgewichtszustand, z. B. in der praktischen Anwendung, wenn der Widerstand des äußeren Stromkreises sehr viel größer ist als der der Meßzelle, entsteht eine Spannung (elektromotorische Kraft EMK), aus der sich der gesuchte Sauerstoffpartialdruck nach der bekannten Nernst'schen Gleichung bestimmen läßt:

$$\text{PO}_1 = \text{PO}_2 / e^{(\text{EMK}/0,0215 \times T)}$$

mit T = Temp. in K, 0,0215 = R/4F, R = allg. Gaskonstante, F = Faradaysche Zahl.

Man spricht hierbei von potentiometrischen Meßzellen oder galvanischen Zellen. (Anmerkung: Auf dem gleichen Prinzip basieren oxidkeramische Brennstoffzellen; durch Anlegen einer Spannung an die Elektroden, die größer ist als die EMK, kann Sauerstoff durch den Festelektrolyten getrieben werden.)

Sauerstoffmeßzellen auf dieser Basis werden vielfältig in der Praxis eingesetzt. Die Einsatztemperaturen werden allgemein mit ca. 650°C bis 1600°C angegeben.

Die untere Temperaturgrenze wird bestimmt durch die darunter zu geringe Reaktionskinetik und den zu hohen Widerständen des Festkörperelektrolyten, die obere Grenze ergibt sich aus den thermischen und chemischen Stabilitätsgrenzen der eingesetzten Werkstoffe (z. B. der merklichen Verdampfung von Platinelektroden oberhalb von 1400°C).

Der Meßbereich solcher Zellen reicht von 100% bis ca. 10^{-20%} Sauerstoff, d. h. es können auch extrem niedrige Sauerstoffpartialdrücke gemessen werden. Die dabei auftretende EMK liegt bei Einsatz von Luft als Referenzgas etwa zwischen -60 mV und 2000 mV. Bei noch niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken tritt eine verfälschende "Überschußelektronenleitfähigkeit" auf, die bis zu einigen Prozent der Ionenleitfähigkeit betragen kann.

Die Literatur berichtet häufig über Abweichungen der gemessenen Werte, die vor allem im unteren Anwendungstemperaturbereich auftreten und sich durch Zellenträgheit und zu geringe EMK ausdrücken. Als Ursache werden ein Nachlassen der katalytischen Aktivität und Polarisierungseffekte angegeben, ohne diese im einzelnen zu charakterisieren oder zu quantifizieren.

Mit Sicherheit spielen dabei Veränderungen der Oberfläche der Elektroden und wahrscheinlich auch Reaktionen im Kontaktbereich Elektrode/Festkörperelektrolyt eine Rolle. Häufig zitiert werden Oxidation der Elektrodenmaterialien oder chemische Reaktionen mit Fremdbestandteilen, wie z. B. Schwefel, Chlor, Blei oder überschüssiger Kohlenstoff in Reduktionsgasatmosphären.

Es muß betont werden, daß die Vorgänge bei der Umsetzung der Sauerstoffionen und -moleküle, die Rolle katalytischer Substanzen (wie die häufig eingesetzten Platinmetalle) sowie die Stelle, an der die Umsetzung erfolgt (Elektrode, Festkörperelektrolyt oder deren Phasengrenze), bis heute weitgehend ungeklärt sind.

Polarisation oder nachlassende katalytische Aktivität drücken sich in einem deutlichen Anstieg des nach der Parallelwiderstandsmethode bestimmten Zellenwiderstandes aus, der sich aus dem Ionenleitfähigkeitswiderstand des Festkörperelektrolyten und den auf beiden Seiten auftretenden Übergangswiderständen zusammensetzt. Diese sich aus Oxidationen und chemischen Reaktionen, der verringerten katalytischen Aktivität und Polarisierungseffekten ergebenden Übergangswiderstände können den gesamten Zellenwiderstand in der Größenordnung von einer bis zu mehreren Zehnerpotenzen erhöhen.

Als erkennbare Auswirkung der erhöhten Zellenwiderstände auf die Funktion der Meßzelle tritt eine Verringerung der Meßzellenspannung ein, was zur fehlerhaften Anzeige von zu hohen Sauerstoffwerten führt. Ferner nimmt die Reaktionsträgheit mit sinkender Temperatur derart zu, daß bei niedrigeren Temperaturen keine sinnvollen Messungen mehr möglich sind.

Eigene Messungen haben ergeben, daß Meßzellen, die bei dem ersten Aufheizen ab ca. 600°C Meßwerte mit einem akzeptablen Fehler von < 10–15% aufweisen, nach dem Erhitzen auf Temperaturen von langfristig über ca. 1000°C und kurzfristig über 1300°C einen erheblichen Anstieg der Zellenwiderstände unterhalb von 900 bis 1000°C aufweisen. Bei 850°C traten Meßfehler von 150% auf (Soll: 2%; Ist: ca. 5% Sauerstoff). Teilweise waren aber auch unterhalb von 850°C keine sinnvollen Messungen mehr möglich.

Eine mögliche Ursache für die nachlassende Meßzellenfunktion, nämlich die Oxidation bei hohen Tempera-



turen, oberhalb ca. 1000 bis 1200°C, ist praktisch nicht zu vermeiden. Sie tritt dann in jedem Fall auf der Referenzgasseite ein, wenn dazu wie üblich Luft verwendet wird. Liegt dann auf der Meßgasseite, z. B. eine stark reduzierende Atmosphäre vor, so ergeben sich Meßfehler allein schon aus der Asymmetrie der Elektrodenreaktionen.

Es ist bekannt, durch geeignete Auswahl der Elektrodenmaterialien eine Verbesserung der Eigenschaften im unteren Temperaturbereich zu erhalten. Diese Maßnahmen eignen sich aber meist nicht für den gleichzeitigen Einsatz bei höheren Temperaturen.

So ist gemäß DE 24 33 158 A1 vorgesehen, die Elektroden mit porösen Materialien zu beschichten, die mit einer katalytischen Substanz imprägniert wird.

Die DE 29 05 349 A1 beschreibt ein Verfahren, bei dem zur Herstellung eines Sauerstoffgassensors auf der Basis eines Trockenelektrolyten während einer chemischen Behandlung ein Gleichstrom zugeführt wird, wobei die äußere Elektrode als Kathode eingesetzt wird und während der Behandlung einer reduzierenden Atmosphäre bei erhöhter Temperatur ausgesetzt wird.

Bei dem eingangs genannten Verfahren gemäß DE 36 27 799 C2 haben eigene Messungen den nachteiligen Effekt ergeben, daß z. B. bei einer Meßzelle, die bei ca. 900°C eine plausible Meßzellenspannung von ca. 1200 mV aufwies, nach dem kurzfristigen Anlegen einer Spannung von 15 V lange Zeit erhöhte Spannungswerte auftraten: kurz nach dem Abschalten der angelegten Spannung wurden noch ca. 1700 mV gemessen, die nur sehr langsam abklangen. Erst durch dauerhaftes Kurzschließen der beiden Meßzellenelektroden konnte nach ca. 30 Minuten wieder das Ausgangssignal erreicht werden. Bei noch niedrigeren Temperaturen wurden noch längere "Erholungszeiten" ermittelt. Bei Anwendung dieses Verfahrens sind störungsfreie Messungen im unteren Temperaturbereich praktisch nicht möglich. Auch das vorgeschlagene Ausfiltern der überlagerten Spannungspotentiale ist technisch kaum realisierbar, wenn man bedenkt, daß die angelegten Spannungen in der Größenordnung von mehreren Volt bis zu über 50 Volt liegen, während die Meßsignale der Zelle bei 0 bis 1500 mV liegen, z. B. bei 1000°C und 2% Sauerstoffgehalt nur ca. 60 mV. Das macht den dauerhaften Anschluß eines Spannungspotentials an beide Elektroden und dessen fehlerfreie Ausfilterung mit einem maximalen Fehler von < 1 bis 2 mV problematisch.

Aus der CH 643 067 A5 ist bereits ein Verfahren zur Regeneration der Elektrodenoberfläche einer Meßelektrode bekannt. Dabei wird während der Regenerationsschritte die Meßelektrode anodischer oder kathodischer Polarisierung durch Wirkung von einem oder mehreren Spannungs- oder Stromimpulsen unterworfen. Die Polarität der Impulse wird nicht angesprochen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, das die Funktion und katalytische Wirkung von solchen Meßzellen verbessert, ohne dabei den Meßbetrieb zu lange zu unterbrechen oder in unzulässiger Weise zu beeinflussen. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen im Anspruch 1 gelöst.

Schon durch eine einmalige Umpolung der an die Zelle angelegten Spannung wird erreicht, daß die von einer Zelle abgegebene Meßspannung schon nach sehr kurzer Zeit, von beispielsweise 20 bis 120 s, einen Gleichgewichtszustand erreicht und die Zelle wieder mit der ursprünglichen Meßgenauigkeit arbeitet. Der Innenwiderstand der Meßzelle geht ebenfalls wieder auf

den ursprünglichen niedrigen Wert zurück. Als Beispiel ergaben sich bei einer Meßzelle, die nach einem längeren Einsatz bei 1412°C anschließend bei 712°C keine brauchbaren Meßwerte mehr lieferte, daß der Meßzellenwiderstand von 352 kOhm auf 07, kOhm reduziert wurde, nachdem die Zelle einer Behandlung mit einer einmal umgepolten Gleichspannung von 5 V und einer Dauer von je 1 Sekunde/Polung ausgesetzt wurde. Unmittelbar anschließend wurden die beiden Pole der Meßzelle für ca. 1 Minute kurzgeschlossen. Nach einer weiteren Wartezeit von 1 Minute waren wieder Messungen des Sauerstoffgehalts mit einem Fehler < 5% und einer sehr kurzen Ansprechzeit möglich.

Die gesamte Unterbrechung der Messung betrug dabei nur ca. 2,5 Minuten, bis wieder in den normalen Meßbetrieb übergegangen werden konnte.

Bei Testgas mit 712°C, 2% O₂ und 98% N₂ ergeben sich

- vor der Behandlung 33,6 mV, daraus berechnet 4,3% O₂; 352,0 kOhm
- nach der Behandlung 50,1 mV, daraus berechnet 2,0% O₂; 0,7 kOhm.

Bei einer nach diesem Verfahren behandelten Meßzelle genügt es, die Behandlung bei Temperaturen unter 1000°C im Abstand von mehreren Stunden zu wiederholen, um eine ausreichende Funktionstüchtigkeit zu erhalten. Eine häufigere Wiederholung ist im allgemeinen nicht erforderlich, da sich die Zellenwiderstände bei diesen niedrigen Temperaturen nur relativ langsam wieder erhöhen. In kürzeren Abständen durchgeführte Behandlungen nach diesem Verfahren bringen nur wenig Vorteil bei den Messungen, sie haben aber auch keinen negativen Einfluß.

Bei Temperaturen unterhalb von ca. 650°C behalten die behandelten Meßzellen beispielsweise wenigstens für lange Zeit, mehrere Tage ihre guten Meßeigenschaften bei, so daß eine weitere Behandlung nicht erforderlich ist. Versuche bei ca. 450°C führten zu keiner Meßwertverbesserung und die Zeiten bis zum Gleichgewichtszustand waren sehr lange.

Eine nach dem Verfahren bei Temperaturen von etwa 650°C behandelte Meßzelle lieferte bis ca. 450°C gute Meßwerte (> 10% Abweichung) bei kurzer Ansprechzeit. Unbehandelte Meßzellen haben üblicherweise eine untere Anwendungsgrenze von 650°C.

Bei Temperaturen, die deutlich oberhalb 1000°C liegen, ist die Meßgüte im allgemeinen auch ohne eine Behandlung nach diesem Verfahren ausreichend gut, die Anwendung dieses Verfahrens bringt bei diesen hohen Temperaturen dann nur wenig Vorteil, sie hat aber auch keine negative Auswirkung.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch bei Sauerstoffpumpzellen oder Brennstoffzellen anwendbar, wodurch sich deren Funktion und Wirkungsgrad erhöht. Dabei läßt sich durch einen entsprechenden Aufbau mit voneinander getrennten Beschichtungsflächen mit einer dazwischen angeordneten, leitfähigen Trennschicht und als Elektroden ausgebildete katalytische Beschichtung die Wirkung von Katalysatoren steigern oder regenerieren.

Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche. So kann statt einer einmal oder mehrmals umgepolten Gleichspannung eine sich sozusagen selbst umpolende Wechselspannung verwendet werden, deren Verlauf vorzugsweise rechteckig oder auch trapezförmig, sägezahnförmig oder sinusförmig ist. Die



Frequenz der Wechselspannung ist zweckmäßig sehr niedrig, vorzugsweise kleiner als 50 Hz, kann aber je nach Art und Aufbau der Zellen insgesamt im Niederfrequenzbereich liegen. Insgesamt gelten für die Wirksamkeit des Verfahrens weite Grenzen sowohl für die Höhe und Art der angelegten Spannung und deren Frequenzen. Die Wirksamkeit wird dabei durch die folgenden Merkmale charakterisiert: den erreichten Abfall des Zellenwiderstandes, die Länge der Zeit, bis sich in etwa der Gleichgewichtszustand, d. h. eine Abweichung vom richtigen Meßwert kleiner als 5%, einstellt bzw. wieder auf den normalen Meßbetrieb übergegangen werden kann (Ziel: < 3 bis 5 Minuten) und die Länge der Ansprechzeit (Soll: < 5 bis 10 s). Allgemein kann gesagt werden, daß die Wirksamkeit mit steigender Frequenz abnimmt und mit steigender Spannung zunimmt und daß die Ansprechzeit mit steigender Frequenz zunimmt. Brauchbare Ergebnisse wurden z. B. sowohl mit einer Rechteckspannung von 13 V und 0,5 Hz als auch mit einer Sinusspannung von 15 V bei 50 Hz erzielt. Die angelegte Spannung soll mit Vorteil größer als die elektromotorische Kraft sein, die an der jeweiligen Zelle auftreten kann. Beispielsweise liegen die Spannungen zwischen 3 V und 15 V Gleichspannung bzw. Spitzen- spannung bei Wechselstrom. Die angelegten Spannungen müssen nicht symmetrisch sein, können also im positiven und im negativen Bereich unterschiedliche Werte besitzen. Im allgemeinen wird man aber aus praktischen Gründen symmetrische Spannungen verwenden. Die Richtung der jeweils ersten Polung beim Anlegen der Spannung ist ohne größeren Einfluß auf das Ergebnis des Verfahrens. Es hat sich aber als vorteilhaft erwiesen, die erste Polung in Richtung der jeweiligen Meßzellen- spannung zu wählen, da dann der Gleichgewichtszu- stand etwas schneller wieder erreicht wird. Die Rich- tung der letzten Polung kann sowohl gleich der Rich- tung der ersten Polung oder auch entgegengesetzt sein. Bei entgegengesetzter Richtung erreicht die Meßzelle den Gleichgewichtszustand etwas schneller. Bei un- terschiedlichen Elektrodenarten, z. B. Platin als Innelektrode und Chrom/Nickelstahl als Außenelektrode, sind unterschiedliche Wirkungen des Verfahrens möglich. Hier kann es vorteilhaft sein, entweder die letzte Polung in der gleichen Richtung wie die erste Polung zu wählen oder die Höhe der angelegten Spannung in der einen Polungsrichtung unterschiedlich zu der in der entgegen- gesetzten Polungsrichtung zu wählen.

Die Höhe der angelegten Spannung wird vorzugswei- se gleich gehalten. Desgleichen ist zweckmäßig die Dau- er der positiven und der negativen Spannungsabschnitte ebenfalls gleich zu halten. Der Gleichgewichtszustand der Zelle läßt sich schneller erreichen, wenn in Weiter- bildung der Erfindung nach Beendigung der Spannungs- aufschaltung die beiden Elektroden der Zelle kurzge- schlossen werden, beispielsweise für etwa 1 Minute.

In den Figuren zeigen:

Fig. 1 eine Meßzelle zur Messung des Sauerstoff- partialdruckes;

Fig. 2 eine Zelle mit einer katalytischen Beschichtung;

Fig. 3 als Beispiel Kurvenformen von Spannungen, die erfindungsgemäß zur Verbesserung der Funktion an die Zellen angelegt werden können.

In Fig. 1 ist schematisch eine bekannte Zelle zur Mes- sung des Partialdruckes von Sauerstoff dargestellt. Die Zelle weist einen topfförmigen Körper 1 aus Zirkondio- xid auf, die eine Innenelektrode 2 und eine Außenelek- trode 3 aus Platin trägt. An die Elektroden 2, 3 wird von einer Spannungsquelle 4 nach dem erfindungsgemäßen

Verfahren eine Spannung angelegt, die wenigstens ein- mal umgepolt wird. Die Spannungsquelle ist als Gleich- stromquelle gezeichnet, kann aber auch eine Wechsel- stromquelle sein. Nach dem Abschalten der Spannungs- quelle 4 wird an den Elektroden 2, 3 die eigentliche Meßspannung abgenommen, die dann in den Sauer- stoffpartialdruck umgerechnet werden kann.

In Fig. 2 ist ebenfalls schematisch eine Zelle mit katal- ytischen Beschichtungen 5, 6 dargestellt, zwischen de- nen sich ein leitfähiges Material 9 befindet. An die katal- ytischen Beschichtungen 5, 6 sind Elektroden 7, 8 ange- schlossen, mit denen wiederum wie bei dem Ausführ- ungsbeispiel nach Fig. 1 eine Spannungsquelle 4 ange- schlossen ist.

Fig. 3 zeigt, daß die von der Spannungsquelle 4 gelie- ferten Spannungen unterschiedliche Form und Fre- quenz haben können. Die Kurvenform 10 ist eine Rech- teckspannung, wobei sowohl die Spannungshöhe als auch die Zeit für das Anlegen im positiven und im nega- tiven Bereich gleich sind. Nimmt man für die Zeiten t_1 und t_2 Werte von je 1 s an, so ergibt sich rechnerisch eine Frequenz von 0,5 Mz. Es genügt allerdings das Anlegen nur einer Periode dieser Wechselspannung, al- so ein einmaliges Umpolen. Die Kurvenform 11 zeigt ein Beispiel für einen trapezförmigen Verlauf. Die Zei- ten für den positiven und negativen Bereich sind wieder- um etwa gleich, aber im positiven Bereich wird nur eine niedrigere Spannung als im negativen Bereich erreicht. Die Kurvenform 12 zeigt den typischen Sinusverlauf, wobei die Kurve symmetrisch zur Null-Linie liegt, also die Zeiten und die Spannungshöhen im positiven und negativen Bereich gleich sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Konditionierung und/oder Wiederherstellung der Funktion und katalytischen Aktivität von Elektroden (2, 3) und katalytisch wirkenden Substanzen (5, 6) in einem elektrochemischen oder elektrokatalytischen Prozeß, bei dem unter Aufnahme oder Abgabe von Elektronen direkt oder in einem oder mehreren Zwischenschritten Prozesse der Ionisation oder Deionisation ablaufen, mit einer Zelle, die aus zwei durch einen Elektrolyten (1) oder eine elektrisch leitende Schicht (9) voneinander getrennten Elektroden (2, 3) oder katalytischen Beschichtungen (5, 6) gebildet wird und bei dem eine Spannung an die beiden Elektroden (2, 3) oder katalytischen Beschichtungen (5, 6) angelegt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Richtung der Spannung mindestens einmal umgepolt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn- zeichnet, daß die Spannung eine Wechselspannung ist, deren Verlauf rechteckig (10), trapezförmig (11), sägezahnförmig oder sinusförmig (12) ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch ge- kennzeichnet, daß die angelegte Spannung größer als die elektromotorische Kraft ist, die an der Zelle auftreten kann.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Umpolungsfrequenz im Niederfrequenzbereich liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Höhe der Span- nungen gleich gehalten wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer der posi- tiven und der negativen Spannungsabschnitte gleich

gehalten wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß nach Beendigung der Spannungsaufschaltung die beiden Elektroden (2, 3; 7, 8) der Zelle kurzgeschlossen werden.

5

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

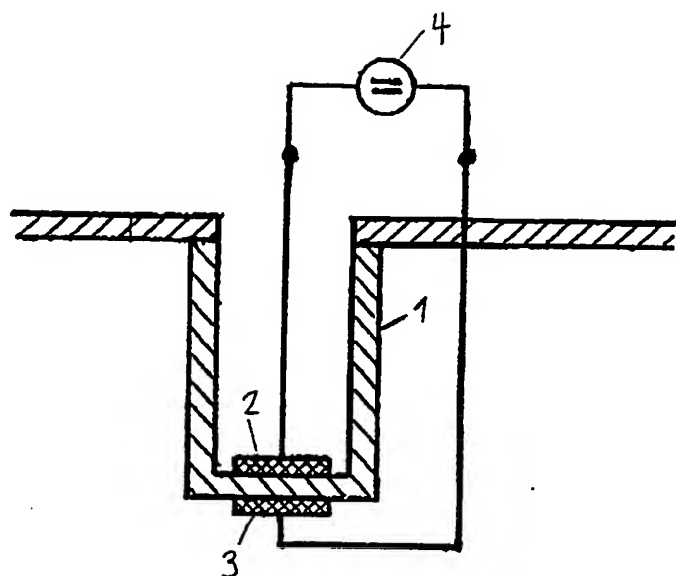


FIG 1

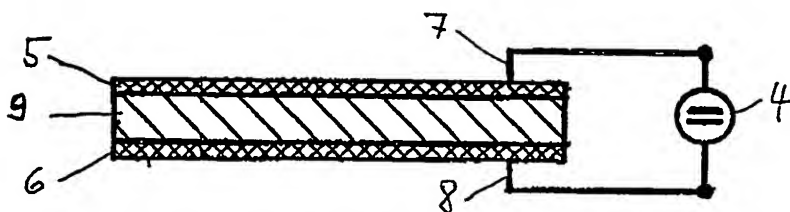


FIG 2

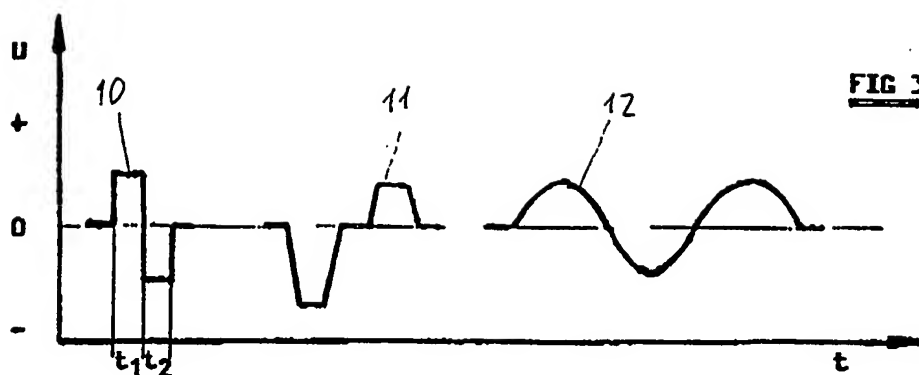


FIG 3